



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 195 43 366 A 1**

②1 Aktenzeichen: 195 43 366.1
②2 Anmeldetag: 21. 11. 95
④3 Offenlegungstag: 22. 5. 97

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 291/00
C 08 F 261/04
C 08 F 251/00
A 61 L 15/60
C 08 F 265/02
C 08 F 265/10
H 01 B 3/20
// B32B 7/02,27/28,
C08F 226/02,220/06,
220/04,220/56,
226/10,B01J 20/26,
B65D 65/38,81/26,
A61 F 5/44

DE 195 43 366 A 1

⑦1 Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805
Krefeld, DE

⑦4 Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

⑦2 Erfinder:
Breitbach, Ludger, Dr., 46047 Oberhausen, DE;
Dahmen, Kurt, Dr., 41239 Mönchengladbach, DE;
Houben, Jochen, Dr., 47906 Kempen, DE; Küster,
Erich, Dr., 47803 Krefeld, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
US 53 14 420
EP 06 68 080 A2
WO 94 25 519 A1
WO 94 09 043 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Mit ungesättigten Aminoalkoholen vernetzte, wasserquellbare Polymerisate, deren Herstellung und Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft wäßrige Flüssigkeiten absorbierende vernetzte Polymerisate, die aus teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen enthaltenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren aufgebaut sind und die unter Verwendung von Vernetzern aus mehrfach ungesättigten Aminoalkoholen herstellbar sind. Die eingesetzten Vernetzer sind Umsetzungsprodukte aus (Meth-)allylaminen mit Monoglycidylverbindungen, Di-, Tri- oder Tetraglycidylverbindungen und gegebenenfalls Alkylenoxid, Umsetzungsprodukte aus (Meth-)allylaminen bzw. gesättigten primären Aminen mit (Meth-)acrylglycidestern und/oder (Meth-)allylglycidethern und gegebenenfalls Alkylenoxid sowie Umsetzungsprodukte aus Di- oder Polyaminen mit (Meth-)allylglycidestern und/oder (Meth-)acrylglycidestern und gegebenenfalls Alkylenoxid. Mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten werden Superabsorber erhalten, deren Eigenschaftsniveau den praxisrelevanten Anforderungen an Retention, Absorption unter Druck, Quelldruck und Permeabilität für wäßrige Flüssigkeiten entsprechen. Derartige Polymerisate werden als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in strom- oder lichtleitenden Kabeln und bei der Pflanzenaufzucht verwendet.

DE 195 43 366 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 021/422

17/28

Beschreibung

Die Erfindung betrifft superabsorbierende Polymere für wäßrige Flüssigkeiten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die Polymerisate auf Basis von Carboxylatgruppen enthaltenden Monomeren werden durch die Verwendung von Vernetzern auf Basis von ungesättigten Aminoalkoholen erhalten, die aufgrund ihrer Struktur sowohl bei der radikalischen Vorvernetzung als auch bei der thermischen Nachvernetzung aktiv sind. Die vernetzten superabsorbierenden Polymerisate zeigen hervorragende Eigenschaften.

Superabsorbierende Polymere sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, wie z. B. in Babywindeln und Damenbinden sowie im Bereich der Pflanzenaufzucht.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke/Acrylsäure-Pfropfcopolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- oder Kalium-Ionen neutralisiert sind.

Die Herstellung superabsorbierender Polymere erfolgt überwiegend durch Polymerisation wäßriger Lösungen von Mischungen aus teilneutralisierter Acrylsäure und Vernetzer zu einem Polymergel, das nach mechanischer Zerkleinerung getrocknet und auf eine bestimmte Korngröße gemahlen wird. Alternativ können Polymerpulver auch über eine inverse Suspensionspolymerisation gewonnen werden, bei der die wäßrige Monomerphase in einer Ölphase, die z. B. aus Cyclohexan besteht, mit Hilfsmitteln suspendiert und anschließend polymerisiert wird.

Die Superabsorber können durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert werden, insbesondere auch in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, da das bekannte Phänomen des "gel blocking" unterdrückt wird, bei dem angequollene Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorberteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt. Als Vernetzer finden u. a. mehrwertige Metallsalze, Glycidylverbindungen, Polyole, Polyepoxide, Polyamine, Alkylencarbonate und Polyethylenglykole Verwendung. Der Schritt der Nachvernetzung kann auch mehrfach erfolgen.

Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre deutlich verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der zu absorbierenden Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Es muß ein ausgewogenes Verhältnis von Retention und Gelstärke angestrebt werden, damit im Anwendungsfall die Flüssigkeitsaufnahme auch gegen einen ausgeübten Druck erfolgen kann. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 339 461 als Aufnahme unter Druck bezeichnet. Die Methode zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUL) wird bei verschiedenen hohen Belastungen durchgeführt. Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Prüfbelastung von 21 g/cm² (0,3 psi) nicht mehr den erwünschten Eigenschaftsstandard mißt, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windelkonstruktionen mit niedrigen Fluffgehalten und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute anwendungsbezogene Druckbelastungen auch bei 42 g/cm² (0,6 psi) und bei 49 g/cm² (0,7 psi) gemessen.

Neben einem hohen Niveau der Retention und der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck müssen Superabsorber niedrige Mengen an löslichen Anteilen enthalten, die aufgrund unvollkommener Vernetzung während der Polymerisationsreaktion auftreten und im Anwendungsfall nicht vollständig im Polymerkörper zurückgehalten werden. Dies führt letztlich zu einer Verminderung der Fähigkeit des Superabsorbers zur Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel. Als Grenzwerte für niedrige lösliche Anteile werden z. B. in der US Re. 32,649 7,5% nach 1 Stunde und 17% nach 16 Stunden angegeben.

Ein weiterer wichtiger Eigenschaftsparameter ist die Permeabilität des gequollenen Superabsorbers für wäßrige Flüssigkeiten. Je höher die Durchlässigkeit des gequollenen Superabsorbers für wäßrige Flüssigkeiten ist, desto weniger kann er in Windeln sogenannte Sperrschichten aufbauen, die den Weitertransport von Flüssigkeiten abblocken. Die Methode zur Bestimmung der Permeabilität ist in der EP 640 330 A1 (Seite 19—21) als "Gel Layer Permeability Test" (GLP) beschrieben.

Die Optimierung der Gebrauchseigenschaften der superabsorbierenden Polymere erfolgte in der Vergangenheit vor allem durch Variation der Vernetzerart und Vernetzermenge, durch den pH-Wert während der Polymerisation und durch Nachbehandlung der Polymerpartikel im Sinne einer Beschichtung und/oder Oberflächen-nachvernetzung.

In der US Re 32,649 wird durch das Verfahren der sauren Polymerisation eine verbesserte Gelstabilität bei niedrigen löslichen Anteilen erreicht. Das Herstellungsverfahren der Re 32,649 weist wesentliche Verfahrensmängel auf. Zum einen liegt aufgrund der niedrigen Ansatzkonzentration und einer mehrstündigen Nacherhitzen des Polymergels eine unwirtschaftlich niedrige Raum/Zeit-Ausbeute vor, zum anderen ist der Verfahrensschritt der nachträglichen Neutralisation des festen Polymergels technisch sehr zeitaufwendig und nicht in der Qualität durchzuführen, wie es eine Neutralisation in der vorausgehenden Lösung sein kann. Nachträglich neutralisierte Polymergele sind in der Regel nicht gleichmäßig durchneutralisiert und oftmals aufgrund von ungleichmäßiger Alkaliverteilung verfärbt. Als Folge der ungleichmäßigen Neutralisation können auch starke Qualitätsschwankungen innerhalb des Produktes entstehen. Unter einer Vielzahl von möglichen Vernetzern werden Di- und Polyester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, Bisacrylamide, Di- oder

Triallylamine als bevorzugt, und als besonders bevorzugt N,N-Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacyrylat und Triallylamin genannt.

Der WO 94/09043 liegt die Aufgabestellung zugrunde, neue superabsorbierende Polymere mit einem für wäßrige Flüssigkeiten erhöhten Aufnahmevermögen, auch unter Druckbelastung bereitzustellen. Sie beschreibt als Lösung dieser Aufgabe doppelt vernetzte Superabsorber, deren Herstellung in der ersten Stufe die Vernetzung während der Polymerisation mit Methylenbisacrylamid, Bis(acrylamido)essigsäure, Allylacrylat, Allylmetacrylat, Estern bzw. Amiden mit endständigen Vinyl- und Allyl-Funktionen oder hoch ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrylat vorsieht und in einer zweiten Stufe die entstandenen Polymerpartikel an der Oberfläche mit einem Vernetzer beschichtet und dann vernetzt.

Die WO 93/21237 beschreibt superabsorbierende Polymere, die mit ungesättigten Estern von Polyalkylglykolen vernetzt sind und die in einem Nacherhitzungsprozeß eine Eigenschaftsverbesserung bezüglich Retention und Flüssigkeitsaufnahme unter niedrigem Druck 21 g/cm² (0.3 psi) auf jeweils 25 g/g erlangen. Ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat ist der bevorzugte Vernetzer, wobei die Anzahl der EO-Einheiten pro Polyglykolkette zwischen 2 und 8 liegen kann. Gemäß den Ausführungen in dieser Schrift führt die Verwendung von nicht ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrylat zu wesentlich schlechteren Eigenschaften der damit vernetzten Superabsorber.

Aufgabe der Erfindung ist es, neuartige Vernetzer und damit vernetzte Polymerisate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die als Superabsorber zur Verwendung in Windelkonstruktionen oder bei anderen technischen Anwendungen geeignet sind. Darüber hinaus bestand die Aufgabe, durch die neuen vernetzten Strukturen Superabsorber bereitzustellen, deren Eigenschaftsniveau den praxisrelevanten Anforderungen an Retention, Absorption unter Druck [49 g/cm² (0.7 psi)], Quelldruck und Permeabilität GLP des gequollenen Absorbergels für wäßrige Flüssigkeiten entsprechen.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Vernetzern gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch Umsetzung einer Glycidverbindung mit ungesättigten Aminen, beispielsweise Allylaminen, unter Öffnung des Epoxidrings eine Hydroxygruppe ausbilden, die optional einer sich anschließenden Ethoxylierung zur Verfügung steht. Auch andere Reaktionswege zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vernetzer sind möglich, etwa die Umsetzung von Aminen mit ungesättigten Glycidverbindungen, beispielsweise (Meth)allylglycidethern oder Glycidyl(meth)acrylaten. Entsprechend der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zur Herstellung dieser Vernetzerstrukturen, lassen sich die folgenden allgemeinen Formeln I bis IV zur Beschreibung der Vernetzer heranziehen.

Allgemeine Formel I für Reaktionsprodukte aus (Meth)allylaminen, Monoglycidylverbindungen und optional Alkylenoxiden



R_1, R_2 : CHR=CH-CH₂, H

für o=0 ist p=2

R: H, CH₃

für o=1 ist p=1

R_3 : R_a-C(H)_c(R₆)-CH₂

R_a : monovalent für c=0: H

divalent für c=1: CH₂,

OCH₂,

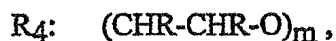
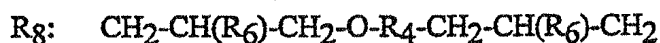
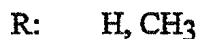
C₁₋₆-O-(CHR-CHR-O)_d, d=1-45

C₁₋₆-CO-O-(CHR-CHR-O)_d

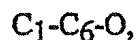
R_6 : R₇H

R_7 : O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 bis 45

Allgemeine Formel II für Reaktionsprodukte aus (Meth)allylaminen, Di-, Tri- oder Tetraglycidylverbindungen und optional Alkylenoxiden



m=1 bis 45.

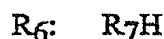
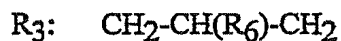


r=0: bei Verwendung von Diglycidverbindungen

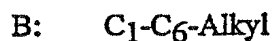
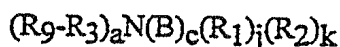
r=1: bei Verwendung von Triglycidverbindungen

r=2: bei Verwendung von Tetraglycidverbindungen

R₅: Alkylenrest aus einem Polyol, gegebenenfalls mit einer oder zwei OH-Funktionen, die optional mit bis zu 45 Mol Alkylenoxid umgesetzt sein können.



Allgemeine Formel III für Reaktionsprodukte aus (Meth)allylaminen oder ges. primären Aminen mit (Meth)acrylglycidestern und/oder (Meth)allylglycidethern und optional Alkylenoxiden



für c=0 gilt:



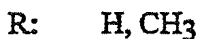
für a=1 sind j=1 und k=1



für a=2 sind j=1 und k=0



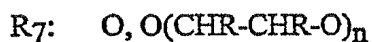
für a=3 sind j und k=0



Für c=1 gilt:



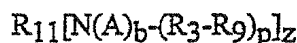
für a=1 sind j=1 und k=0



a=2 sind j und k=0

n: 1 bis 45

Allgemeine Formel IV für Reaktionsprodukte aus Di- und Polyaminen mit (Meth)allylglycidethern und/oder (Meth)acrylglycidestern und optional Alkylenoxiden



5

für $b=1$ ist $p=1$

für $b=0$ ist $p=2$

10

$z=2, 3, 4$

A: H, C_1-C_6 -Alkyl

15

R_3 : $CH_2-CH(R_6)-CH_2$

R_6 : R_7H

R_7 : O, $O(CHR-CHR-O)_n$ n : 1 bis 45

20

R: H, CH_3

R_9 : $CHR=CH-CH_2-O$,

25

$CH_2=CR-CO-O$

R_{11} : di-, tri- oder tetravalenter Alkylenrest aus der Aminkomponente (gemischt oder einzeln aliphatisch, cyaloaliphatisch, aromatisch, heterocyclisch)

30

Als geeignete Reaktionskomponenten zur Herstellung der erfindungsgemäßen ungesättigten Aminoalkohol-Vernetzer sind beispielsweise zu erwähnen:

35

Aminkomponenten

Als geeignete Aminkomponenten für die Umsetzung mit den Glycidverbindungen entsprechend den Formeln I bis IV werden sowohl aliphatische, als auch aromatische, heterocyclische und cycloaliphatische Verbindungen verwendet, beispielsweise Methallylamin, Allylamin, Alkyl-(meth)allylamine, wie beispielsweise Methylallylamin, Methylmethallylamin, Ethylmethallylamin und Ethylallylamin, Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylamin, Diallylamin, Dimethallylamin, Anilin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Hexamethyldiamin, Trimethylhexamethyldiamin, Neopentandiamin, 1,2-Propylendiamin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyetherdiamine, Polyalkylenglykoldiamine, 3-Amino-1-methylaminopropan, Bis(3-aminopropyl)methylamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, o-, m- oder p-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Diaminoanthrachinon, 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin und deren Gemische.

45

Glycidverbindungen

50

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Glycidverbindungen können mono-, di- und polyfunktionell sein. Als monofunktionale Verbindungen werden beispielsweise allein oder in Mischung verwendet: Ethylenglykolmonoglycidether und die zugehörigen C_1-C_6 -Alkylether bzw. -ester, Glycidol, Ethylenoxid, Propylenoxid, (Meth)allylglycidether, Polyethylenglykolmonoglycidether und die zugehörigen C_1-C_6 -Alkylether bzw. -ester, Vinylglycidether, Glycidyl(meth)acrylate, Glycidyl(meth)allylether oder 1-Halogen-2,3-epoxypropan. Als multifunktionale Glycidether werden beispielsweise Ethylenglykol- bzw. Polyglykoldiglycidether, Glycerin-, Trimethylolpropan- bzw. Pentaerythrit-triglycidether, Polyglycennpolyglycidether, Sorbitolpolyglycidether bzw. deren Gemische eingesetzt. Die zuvor erwähnten Polyethylenglykolketten der Glycidverbindungen können bis zu 45, vorzugsweise bis zu 20 und besonders bevorzugt bis zu 12 Ethylenglykoleinheiten enthalten.

55

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Vernetzer an der freien Hydroxylgruppe alkoxyliert. Die erfindungsgemäßen Alkohole werden zu diesem Zweck beispielsweise mit Ethylen- bzw. Propylenoxid oder deren Gemische umgesetzt. Bevorzugt werden die Alkohole mit Ethylenoxid umgesetzt. Hierdurch kann auch gleichzeitig eine bessere Wasserlöslichkeit des Vernetzers erzielt werden. Pro Hydroxylgruppe werden bis zu 45 Mol EO, bevorzugt bis zu 20 Mol EO und besonders bevorzugt bis zu 12 Mol EO angelagert.

60

Einige Beispiele für erfindungsgemäße Vernetzer sind Diallylaminoethanol, Diallylaminopolyglykolether, 1,3-Bis(diallylamino)-propanol-2, N,N-Diallylamino-1-amino-3-allyloxy-propanol-2, Polyethylenglykol-di(N,N-diallyl-3-amino-2-Hydroxy-prop-1-yl)ether, Ethylenglykol-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether, al-

65

koxyliertes 1,3-Bis(diallylamino)propanol-2, alkoxyliertes 1-Allyloxy-3-(Diallylamino)propanol-2, alkoxylierter Polyethylenglykol-di(N,N diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether, alkoxylierter Ethylenglykoldi(N,N-diallyl-3-amino-2 hydroxy-prop-1-yl)ether, N,N-di(allyloxy-2-hydroxy-prop-3-yl)anilin, alkoxyliertes N,N-di(allyloxy-2-hydroxy-prop-3-yl)anilin. Die zuvor erwähnten Polyethylenglykolethereinheiten enthalten vorzugsweise
 5 höchstens 45 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise höchstens 20 und besonders bevorzugt höchstens 15 Mol Ethylenoxid. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die N-Atome der Vernetzer teilweise oder völlig quaterniert. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer bzw. deren Gemische werden zu 0,01 bis 3,0 Gew.%, vorzugsweise zu 0,05 bis 1,5 Gew.% und besonders bevorzugt zu 0,1 bis 1,0 Gew.% bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

10 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform hat sich die Verwendung von Mischungen aus hoch und niedrig alkoxylierten erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzern bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Superabsorber bewährt.

Die erfindungsgemäßen Vernetzer führen überraschenderweise durch die im weiteren Verfahrensablauf der Absorberherstellung auftretenden thermischen Behandlungen, wie z. B. der Geltrocknung zu Nachvernetzungsreaktionen, die das Eigenschaftsprofil der Superabsorber verbessern. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, die
 15 üblicherweise durchgeführte Oberflächen-Nachvernetzung wegzulassen oder zumindest die Menge an Nachvernetzer zu reduzieren. Die Effektivität dieser Sekundärvernetzung, bei der die Carboxylatgruppen des Polymereteilchens miteinander vernetzt werden, kann durch die erfindungsgemäße Ethoxylierung der freien OH-Gruppen noch gesteigert werden.

20 Zur weiteren Modifizierung der Eigenschaften der Superabsorber können optional andere Covernetzer in Mengen bis zu 1,0 Gew.%, bevorzugt zu 0,01—0,8 Gew.% und besonders bevorzugt zu 0,05—0,4 Gew.% bezogen auf die Monomere eingesetzt werden. Bevorzugte Covernetzer sind solche, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Methylenbisacrylamid bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester der ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylate oder
 25 Triacrylate, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, sowie deren Alkoxyate; ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Di- und Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure. Weiterhin sind Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe besitzen, einsetzbar. Als Beispiel seien die N-Methylolverbindungen von Amiden, wie
 30 Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether, sowie Di- und Polyglycidylverbindungen genannt.

Das erfindungsgemäß zu verwendende, wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisat wird erhalten durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren, beispielsweise aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure bzw. deren Gemische in Gegenwart der erfindungsgemäßen Vernetzer. Der Anteil an
 35 diesen sauren Monomeren beträgt in der Monomermischung 55—99 Gew.%. Die sauren Monomeren sind mindestens zu 25 Mol% und bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert und liegen dann beispielsweise als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz bzw. deren Gemische vor. Die Neutralisation wird entweder durch die Zugabe der entsprechenden

40 Alkali- bzw. Ammoniumhydroxyde oder mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydrogencarbonaten ausgeführt. Optional können die erfindungsgemäßen Polymerisate weitere, in der wäßrigen Monomerlösung weitgehend lösliche Comonomere zur Modifizierung der Eigenschaften enthalten. Solche Comonomere können beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Vinylacetamid, Hydroxyethylacrylat, Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, Alkylaminopropylacrylamide, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid oder deren Gemische sein. Derartige Comonomere sollten einen Anteil von 40 Gew.%, bezogen auf die sauren Monomere, nicht überschreiten, da sie die Quellfähigkeit des Superabsorbers gegebenenfalls beeinträchtigen können.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können wasserlösliche Polymere als Pfropfgrundlage in Mengen bis zu
 50 30 Gew.%, bezogen auf die Menge der vorhandenen Monomere, enthalten. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische. Die Molekulargewichte der als Pfropfgrundlage zugesetzten Polymere müssen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein. So kann es z. B. im Falle einer wäßrigen Lösungspolymerisation aus Gründen der Viskosität der Polymerisatlösung erforderlich sein, nur
 55 niedrig- oder mittelmolekulare Polymere einzusetzen, während bei der Suspensionspolymerisation dieser Faktor eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten werden, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

60 Der Zusatz von Natur- und/oder Synthese-Fasern bewirkt eine schnellere Flüssigkeitsaufnahme und eine erhöhte Retention des erfindungsgemäßen Superabsorbers. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Superabsorber geschieht prinzipiell nach zwei Methoden: Nach der ersten Methode wird die teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Vernetzer sowie gegebenenfalls weiterer Vernetzer und Polymerzusätzen durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen, nachvernetzt und auf die
 65 gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durch geführt werden. Die Patentliteratur weist sowohl ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch eine Vielzahl

von Nachvernetzungsmöglichkeiten aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben, die hiermit durch Verweis Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden sollen: US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Die zweite Methode umfaßt das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesen Prozessen wird eine wäßrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen dosiert oder aber separat und gegebenenfalls nachträglich zugefügt. Die Zugabe von gegebenenfalls vorhandenen polymeren Pfropfgrundlagen erfolgt über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert.

Eine Oberflächenvernetzung der Polymerteilchen kann sowohl in der Suspension als auch nachträglich am isolierten Polymerpulver vorgenommen werden. Das Verfahrensprinzip ist beispielsweise in den Patentschriften US 43 40 706, DE 37 13 601, DE 28 40 010 beschrieben und soll hiermit durch Verweis Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden.

Der Zusatz der Nachvernetzer erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Nachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z. B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer mit dem vorvernetzten Polymer vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 120 bis 250°C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird.

Aufgrund der besonderen Struktur der erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer zeigen die Polymerisate bereits ohne Zusatz von Nachvernetzern allein durch Temperung einen für die Nachvernetzung typischen Effekt der Steigerung der Absorption unter Druck.

Die erfindungsgemäß hergestellten Superabsorber zeigen eine bisher noch nicht erreichte Kombination von günstigen Eigenschaften. Aufgrund des positiven Einflusses der erfindungsgemäßen Vernetzer wird die vor der Nachvernetzung vorhandene hohe Retention des Polymers derart gut stabilisiert, daß nach der Oberflächen-Nachvernetzung immer noch eine Retention von mindestens 26 g/g, bevorzugt von mindestens 28 g/g und besonders bevorzugt von mindestens 30 g/g gemessen wird.

Die Permeabilität der erfindungsgemäßen Superabsorber ist hoch und beläuft sich auf $10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$, bevorzugt auf mindestens $15 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ und besonders bevorzugt auf mindestens $25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$.

Nach erfolgter Flüssigkeitsaufnahme, deren Geschwindigkeit vorzugsweise bei kleiner 70 sec liegt, zeichnen sich die gequollenen Gelpartikel durch einen trocknen Griff aus, d. h. sie haben nicht die unerwünschte nasse, klebrige Oberfläche, die bei unzureichender Vernetzung/Nachvernetzung entsteht. Die Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck (AUL) von 49 g/cm² (0.7 psi) ist größer 20 g/g, bevorzugt größer 23 g/g und besonders bevorzugt größer 25 g/g.

Der Quelldruck der erfindungsgemäßen Polymerisate ist hoch und beträgt nach einer Meßzeit von 20 Minuten mindestens 600 g, bevorzugt mindestens 900 g, und besonders bevorzugt größer 1000 g.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen Superabsorber finden überall dort ihre Verwendung, wo wäßrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen. Dazu gehören beispielsweise die Anwendungen in Hygieneartikeln in Form von Windeln für Kleinkinder und Inkontinenzprodukten für Erwachsene, in Damenbinden, in Wundpflastern, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht, in Kabelisolierungen, in absorbierenden Flächengebilden aus Papier, wasserlöslichen Polymeren und thermoplastischen Kunststoffen und Schäumen, sowie als Wirkstoffträger mit der Aufgabe der zeitlich verzögerten Freisetzung an die Umgebung.

Für die Verarbeitung der Superabsorber werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfraktionen eingesetzt, so z. B. für Windeln zwischen 100 und 800 µm, für Kabelisolierungen unter 100 µm, d. h., im Falle der Anwendung in Kabeln sind die Feianteile der Superabsorber wegen ihrer Tendenz zum "gel blocking" von Vorteil, da dadurch das in das Kabel eindringende Wasser abgeblockt wird. In der Windel ist dieser Effekt unerwünscht, da er die Flüssigkeitsaufnahme und Verteilung behindert, deshalb wählt man größere Siebfraktionen aus.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert und in dem Kapitel Prüfmethode werden die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Superabsorber beschrieben.

Prüfmethode

1. Retention(TBT)

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt. Hierbei werden 200 mg Prüfsubstanz in einem Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in einer 0.9%igen NaCl-Lösung eingetaucht, 10 Minuten abgetropft und in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 UPM) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als sogenannten Blindwert mitlaufen:
TBT = (Auswaage — Blindwert)/Einwaage (g/g)

2. Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AAP))

Die Fähigkeit eines wasserabsorbierenden Polymerisates unter einem definierten Druck Flüssigkeit aus einem Reservoir aufzunehmen (Absorption Against Pressure (0,3 psi = 21 g/cm²), AAP (0,7 psi = 49 g/cm²), wird wie folgt bestimmt: 900 mg Prüfsubstanz werden in einem Plastikzylinder (Innendurchmesser = 6 cm, Höhe = 5 cm) mit Siebgewebe (Maschenweite = 400 mesh) als Boden eingewogen, gleichmäßig verteilt und mit einem definierten Gewicht in Form einer Kunststoffplatte (Durchmesser = 5,98 cm) zusammen mit einem Metallstempel (Durchmesser = 5,98 cm) belastet. Die Kunststoffplatte liegt zwischen Prüfsubstanz und Metallstempel. Die ganze Prüfeinheit wird anschließend auf eine mit einem Filterpapier abgedeckte und mit 0,9%iger NaCl-Lösung getränkte Glasfilterplatte (Durchmesser = 12 cm, Porosität = 0) gestellt. Die Filterplatte liegt bis zu ihrer Oberkante in der NaCl-Lösung. Man läßt die Prüfsubstanz 60 Minuten Flüssigkeit aufnehmen: AAP(0,3 bzw. 0,7 psi) = (Gewicht der Prüfeinheit vor dem Saugen – Gewicht der Prüfeinheit nach dem Saugen)/Einwaage Prüfsubstanz (g/g).

3. Quelldruck (QD)

Der Quelldruck wird in einem Stevens-LFRA Texture Analyser (Einstellung: Speed: 1,0 mm/sec; Distance 00, Hold-Stellung) bestimmt. Dazu werden in einem Meßzylinder von 7,4 cm Höhe und 2,7 cm Durchmesser 0,500 g des Pulvers (Kornfraktion 300–600 µm) eingewogen und mit 10 ml 0,9%-iger Kochsalzlösung versetzt. Sodann wird der Meßkörper (Höhe 3,5 cm, Durchmesser 2,5 cm) in den Zylinder so eingefahren, daß ein Hohlraum zur Gelquellung von 6,8 ml verbleibt. Der Quelldruck QD wird nach 20 Minuten gemessen.

4. Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme (SG)

Bei diesem Test wird die Zeit gemessen, in der 1 g Superabsorber 20 g einer 0,9%igen Kochsalzlösung bei Raumtemperatur aufsaugt. Der Ablauf dieser Prüfung ist in der EP 443 627, Seite 12, "Free-Swell-Rate", geschildert.

5. Permeabilität (GLP)

Die Permeabilität einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi wird, wie in der Patentschrift EP 0 640 330 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability (GLP) einer gequollenen Gelschicht aus superabsorbierendem Polymerisat wie folgt bestimmt.

Hierzu wird eine Prüfeinheit verwendet, die sich von der oben beschriebenen AAP(0,3 psi)-Prüfeinheit in folgendem unterscheidet. Anstelle der zwischen Prüfsubstanz und Metallstempel befindlichen Kunststoffplatte wird eine Glasfilterplatte (Durchmesser = 5,98 cm, Porosität = 0) und eine aus Kunststoff hergestellte Lochplatte (Durchmesser = 5,98 cm, 24 Löcher), die in ihrem Mittelpunkt konzentrisch einen Zylinder (Länge = 7 cm, Durchmesser = 1,8 cm) als Abstandshalter zum aufzusetzenden Gewicht besitzt, verwendet. Zur Bestimmung werden 900 mg Prüfsubstanz in einem wie oben beschriebenen Plastikzylinder mit Siebgewebe als Boden eingewogen, gleichmäßig verteilt und mit einem definierten Gewicht in Form der Glasfilterplatte, der mit einem Abstandshalter versehenen Lochplatte und einem auf dem Abstandshalter aufgesetzten Metallstempel belastet. Die ganze Prüfeinheit wird anschließend auf eine mit einem Filterpapier abgedeckte und mit synthetischer Urin-Lösung getränkte Glasfilterplatte (Durchmesser = 12 cm, Porosität = 0) gestellt. Die Filterplatte liegt bis zu ihrer Oberkante in der synthetischen Urin-Lösung. Man läßt die Prüfsubstanz 60 Minuten Flüssigkeit aufnehmen. Danach wird die Prüfeinheit von der synthetischen Urin-Lösung entfernt. Danach wird die Gelschicht mit 0,69%iger NaCl-Lösung soweit überschichtet, daß zwischen der Unterkante der Gelschicht und dem Flüssigkeitspegel ein Abstand von 5 cm und somit ein bestimmter hydrostatischer Druck vorliegt. Während der ganzen Messung wird dieser Druck durch eine entsprechende Vorrichtung beibehalten. Der Durchfluß (g-NaCl-Lösung/sec) wird automatisch in bestimmten Zeitintervallen erfaßt.

$$GLP = (F_g(t=0) \cdot L_0) / (d \cdot A \cdot WP) \text{ (cm}^3 \cdot \text{sec/g)}$$

wobei $F_g(t=0)$ den Durchfluß der NaCl-Lösung in g/sec, der anhand einer Regressionsanalyse der Daten $F_g(t)$ der Durchflußbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, L_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm³, A die Fläche der Gelschicht in cm² und WP den hydrostatischen Druck über der Gelschicht in dyne/cm² darstellt.

Beispiele

Herstellungsbeispiele für erfindungsgemäße Vernetzer

Beispiel 1

1,3-Bis-(diallylamino)-propanol-2 (TAAP)

Die Synthese ist in der Patentschrift FR 2063686 beschrieben.

Beispiel 2a

Umsetzung von Polyethylenglykol(400)diglycidether mit Diallylamin =
Polyethylenglykol-400-di(N,N-diallyl-3-amino-2-Hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE)

Unter Rühren versetzt man 790 g (1,5 Mol) Polyethylenglykol (400) diglycidether in 200 mL Äthylacetat mit 2,1 g Diazabicyclo[2.2.2]octan als Katalysator und 291,5 g (3,0 Mol) Diallylamin. Man erhitzt die Lösung 5 h zum Rückfluß (ca. 100°C Innentemperatur) und zieht flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab. Man erhält eine rötlich-braune Flüssigkeit, die im Kühlschrank fest wird.
Ausbeute: 1067 g (ca. 99% d. Th.)

Beispiel 2b

Umsetzung von Ethylenglykoldiglycidether mit Diallylamin =
Ethylenglykol-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (EGDAAHPE)

Unter Rühren versetzt man 260 g Ethylenglykoldiglycidether in 200 ml Äthylacetat mit 2,1 g Diazabicyclo[2.2.2]octan als Katalysator und 291,5 g Diallylamin. Man erhitzt die Lösung 5 h zum Rückfluß (ca. 90°C Innentemperatur) und zieht danach flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab. Man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit.
Ausbeute: 526 g (ca. 95% d. Th.)

Beispiel 3

1-Allyloxy-2-hydroxy-3-N,N-diallylamino-propan (ADAAP)

Die Synthese ist in der Patentschrift FR 2063686 beschrieben.

Beispiel 4

5-EO-1,3-Bis(diallylamino)propanol-2 (TAAP-5EO)

250 g 1,3-Bisdiallylaminopropanol 2 (1 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschließend wurden bei 110°C 220 g (5 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (468 g) ausgefüllt.
Hydroxylzahl: 168 mg KOH/g

Beispiel 5

10-EO-1,3-Bis(diallylamino)propanol-2 (TAAP-10EO)

250 g 1,3-Bisdiallylaminopropanol-2 (1 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschließend wurden bei 110°C 440 g (10 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (786 g) ausgefüllt.
Hydroxylzahl: 112 mg KOH/g

Beispiel 6

10-EO-1-Allyloxy-3-(Diallylamino)propanol-2 (ADAAP-10EO)

211 g 1-Allyloxy-3-(Diallylamino)propanol-2 (1 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschließend wurden bei 110°C 440 g (10 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (650 g) ausgefüllt.
Hydroxylzahl: 118 mg KOH/g

Beispiel 7

10-EO-Polyethylenglykol-400-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE-10EO)

361 g Polyethylenglykol-400-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE; 0,5 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschlie-

Bend wurden bei 110°C 220 g (5 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (580 g) ausgefüllt. Hydroxylzahl: 64 mg KOH/g

5

Beispiel 8

20-EO-Polyethylenglykol-400-di(N,N-diallyl-3-amino-2-Hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE-20EO)

361 g Polyethylenglykol-400-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (PEG400DAAHPE; 0,5 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschließend wurden bei 110°C 440 g (10 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 3,5 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (802 g) ausgefüllt. Hydroxylzahl: 46 mg KOH/g

15

Beispiel 9

10-EO-Ethylenglykoldi(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether (EGDAAHPE-10EO)

369 g Ethylenglykoldi(N,N-diallyl-3-amino-2-Hydroxy-prop-1-yl)ether (EGDAAHPE; 1,0 mol) wurden zusammen mit 3 g KOH-Pulver (85% Trockensubstanz) vorgelegt und der Reaktorinhalt während des Aufheizens fünfmal durch Aufdrücken von 5 bar Stickstoff und Ablassen auf Normaldruck inertisiert. Anschließend wurden bei 110°C 440 g (10 mol) Ethylenoxid bis zu einem Druck von 4 bar aufgedrückt. Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet und der Reaktorinhalt wurde als gelbes Öl (809 g) ausgefüllt. Hydroxylzahl: 94 mg KOH/g

25

Herstellungsbeispiele für Superabsorber

Die wasserabsorbierenden Polymerisate, die nach den in den Beispielen aufgeführten Beschreibungen hergestellt wurden, sind nach dem bekannten Verfahren der Lösungspolymerisation hergestellt und mit Ethylencarbonat nach dem in der Patentschrift DE 40 20 780 beschriebenen Verfahren nachvernetzt. Alle %-Angaben sind Gew.-%.

30

Beispiel 10

35

Eine wäßrige Acrylsäurelösung, die 0,15% TAAP, bezogen auf Acrylsäure, enthält, wurde unter Kühlung mit Natronlauge (50%) neutralisiert. Die Acrylsäurekonzentration der Monomerlösung betrug 30% und der Neutralisationsgrad 70 mol%. 853,2 g der Monomerlösung wurden auf 5°C gekühlt und 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden nacheinander 177 mg tert. Butylhydroperoxid(70%ig) (gelöst in 10 g Wasser), 500 mg Natriumperoxodisulfat (gelöst in 8 g Wasser), 177 mg 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) (gelöst in 10 g Wasser) und 8 mg Ascorbinsäure (gelöst in 2 g Wasser) zugemischt. Die Polymerisation beginnt sofort und die entstehende Gelmasse erwärmt sich auf ca. 100°C. Nach 30 Minuten wurde der Gelblock zerkleinert und im Heißlufttrockenschrank bei 150°C über 2 Stunden getrocknet. Im Anschluß daran wurde das Polymer gemahlen und auf eine Kornfraktion von 150 bis 850 µm abgesiebt.

40

Das pulverförmige Polymerisat wurde mit einer Lösung bestehend aus 0,5% Ethylencarbonat/2% Wasser/4% Ethanol, bezogen auf Polymerisat, durch intensives Mischen beschichtet und für 20, 30 bzw. 40 Minuten bei 180°C im Ofen erhitzt.

45

Beispiele 11—29

50

Diese Beispiele sind entsprechend dem Beispiel 10 hergestellt worden; nur mit der Änderung, daß andere Vernetzer-Konzentrationen und Typen eingesetzt wurden. Zusammensetzungen und Eigenschaften sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Die Abkürzung TMPTA steht für Trimethylolpropantriacylat.

55

Beispiel 30—32

Hier soll die nachvernetzende Wirkung der erfindungsgemäßen Vorvernetzer bei nachträglicher Temperung gezeigt werden. Dazu wurden die nicht nachvernetzten Vorprodukte aus Beispiel 14, 22 und 26 einer 30 minütigen Temperaturbehandlung bei 180°C unterzogen und danach hinsichtlich Retention und AAP 21 untersucht. Es zeigte sich ein deutlicher Eigenschaftssprung, wie er für eine Nachvernetzung typisch ist. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 dargestellt.

60

Vergleichsbeispiel 1

Es wurden Handelsprodukte hinsichtlich ihrer Retentions- und Permeabilitätseigenschaften untersucht. Die Permeabilitäten sind unabhängig von der Retention durchweg gering.

65

Tabelle 1

Hersteller / Produkt	Retention (g/g)	GLP ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$)
Atochem / AK 94 EX006	30,5	0
Allied Colloids / CKH 5164A	39,5	1
Allied Colloids / Salsorb CL20	30,5	6
Chemdal / ASAP 2000	31,0	6
Hoechst / IM 7000	35,0	0
Mitsubishi / US 50	34,5	3
BASF / Aqualic LF76	31,0	1

Beispiel 33—38

Es wird nach der folgenden Richtrezeptur polymerisiert, die Nachvernetzung erfolgt wie in den Beispielen 10—29 angegeben:

In einem zylindrischen Kunststoffgefäß wird ein Polymerisationsansatz von insgesamt 1000 g zubereitet. Dazu werden 280 g Acrylsäure sowie die verwendeten Vernetzer, Comonomere und weitere Komponenten in vollentsalztem Wasser angesetzt. Unter Rühren und Kühlen wird mit 50%-iger Natronlauge bis zu einem Neutralisationsgrad von 70% teilneutralisiert. Die Lösung wird auf 7—8°C abgekühlt und mit Stickstoff solange durchperlt, bis der Sauerstoffgehalt in der Monomerenlösung auf einen Wert von unter 0,2 ppm abgesunken ist. Anschließend gibt 100 ppm Azo-bis(2-amodinopropan)dihydrochlorid gelöst in 10 g VE-Wasser, 300 ppm Natriumpersulfat, gelöst in 6 g VE-Wasser, 70 ppm Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 1 g VE-Wasser hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 9 ppm Ascorbinsäure gelöst in 2 g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung eintritt. Nach Beendigung der Polymerisation wird der gelartige Polymerblock zerkleinert, gewölft und getrocknet. Das Polymer wird anschließend gemahlen und auf die Kornfraktion 150—800 µ abgesiebt.

Die Zusammensetzung der Superabsorber bezüglich der Vernetzer sowie die Produkteigenschaften sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 2:

Bsp-Nr.	Vernetzer	TBT(Ref) (g/g)					AAP (g/g)		GLP
	Typ	Gew. %	Vorprod.	nachvern. (180°/20')	nachvern. (180°/30')	nachvern. (180°/40')	21 g/cm ²	49 g/cm ²	(10 ⁻⁷ cm ³ sec/g)
10	TAAP	0,15	38,1	32,4	30,1	31,4	28,2	22,9	30
11	TAAP/TMPTA	0,15/0,05	36,7	32,6	31,7	30,8	30,2	23,2	16
12	TAAP-5EO	0,28	41,6	32,1	30,6	30	31	25	26
13	TAAP-5EO/TMPTA	0,28/0,05	40,1	31,6	30,3	29,6	32,5	26,6	14
14	TAAP-10EO	0,41	39,2	31	29,3	29,3	30,1	25,5	29
15	TAAP-10EO/TMPTA	0,41/0,05	39,2	31,3	29,8	28,4	31,3	25,6	27
16	ADAAP	0,225	33,9	30	29	29	30,9	23,9	27
17	ADAAP/TMPTA	0,225/0,05	34	30,3	29,6	28,6	31,1	24,9	11
18	ADAAP-10EO	0,225	48,5	37,4	33,8	33,1	29,7	21,0	12
19	ADAAP-10EO/TMPTA	0,225/0,05	43,0	33,9	30,9	30,6	29,8	23,3	6
20	EGDAAHPE	0,2	36,6	29,4	28,6	28,3	29,1	23,4	20
21	EGDAAHPE/TMPTA	0,2/0,05	36,5	31,7	30,3	30,3	31,7	24,9	10
22	EGDAAHPE-10EO	0,44	39,6	28,5	26,2	25,4	22,9	19,1	30
23	EGDAAHPE-10EO/TMPTA	0,44/0,05	36,2	27,9	28,3	26,2	29,0	24,0	29
24	PEG400DAAHPE	0,4	36,6	30,7	30,2	28,8	30,3	23,6	16
25	PEG400DAAHPE/TMPTA	0,4/0,05	33,9	29	28,5	26,8	29,6	24,6	23

Bsp- Nr.	Vernetzer	TBI(Ret) (g/g)					AAP (g/g)		GLP
		Gew. %	Vorprod.	nachvern. (180°/20')	nachvern.. (180°/30')	nachvern. (180°/40')	21 g/cm ²	49 g/cm ²	
26	PEG400DAAHPE-10EO	0,61	38,0	28,8	26,9	25,6	24,3	21,0	14
27	PEG400DAAHPE- 10EO/TMPTA	0,61/0,05	36,4	29,2	27,9	26,3	24,6	21,0	26
28	PEG400DAAHPE-20EO	0,61	49,5	33,7	32,1	29,2	29,7	21,8	9
29	PEG400DAAHPE- 20EO/TMPTA	0,61/0,05	42,1	31,5	29,7	30,8	28,2	22,6	20

Tabelle 3:

Beispiel	TBT (g/g)	AAP (21 g/cm2) (g/g)	AAP (49 g/cm2) (g/g)	SG (sec)	QD (20') (g)	QD (120') (g)
10	30,1	28,2	22,9		1110	695
11	31,7	30,2	23,2		960	670
12	30,6	31,0	25,0		1240	810
13	30,3	32,5	26,6	65	1250	875
14	29,3	30,1	25,5		1250	925
15	29,8	31,3	25,6		1440	905
16	29,0	30,9	23,9	74	1000	650
17	29,6	31,1	24,9		830	580
18	33,8	29,7	21,0		1050	710
19	30,9	29,8	23,3		1440	730
20	28,6	29,1	23,4	62	975	695
21	30,3	31,7	24,9	60	930	665
22	26,2	22,9	19,1		1025	710
23	28,3	29,0	24,0		950	660
24	30,2	30,3	23,6	65	840	600
25	28,5	29,6	24,6	63	1025	780
26	26,9	24,3	21,0	55	1020	715
27	27,9	24,6	21,0		960	600
28	32,1	29,7	21,8	61	1125	680
29	29,7	28,2	22,6		1150	725

Tabelle 4:

Beispiel	Vorprodukt-Bsp.	Vorprodukt-TBT (g/g)	Vorprodukt-AAP 21 (g/g)	Nacherhitzt-TBT (g/g)	Nacherhitzt-AAP 21 (g/g)
30	14	39,2	9,0	33,9	18,1
31	22	39,6	7,8	29,4	20,8
32	26	38,0	8,4	27,2	21,9

Tabelle 5:

Beispiel	Vernetzertyp (%/Monomer)	Vorprodukt-TBT	Nachvernetzt-TBT	Nachvernetzt-AAP (21 g/cm ²)	Nachvernetzt-AAP (49 g/cm ²)
33	0,15/ADAAP-10EO	39,7	29,9	30,4	23,6
34	0,61/PEG400DAAHPE-10EO	31,8	24,2	25,7	21,7
35	0,61/PEG400DAAHPE-20EO	40,2	28,1	29,5	24,1
36	0,61/EGDAAHPE-10EO	31,6	24,5	26,2	21,9
37	0,15/TAAP	32,7	28,0	29,5	22,7
38	0,15/TAAP-10EO	32,1	26,9	28,5	23,3

Patentansprüche

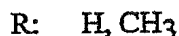
1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes vernetztes Polymerisat, aufgebaut aus teilneutralisierten monoet-

hyleneis ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren sowie gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es unter Verwendung von Vernetzern aus mehrfach ungesättigten Aminoalkoholen herstellbar ist.

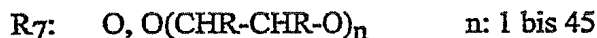
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer Umsetzungsprodukte aus (Meth)allylaminen mit Monoglycidylverbindungen und gegebenenfalls Alkylenoxid sind, die durch die allgemeine Formel I



für $\alpha=0$ ist $p=2$

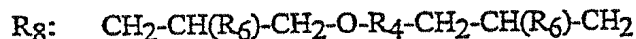
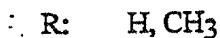
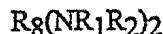


für $\alpha=1$ ist $p=1$

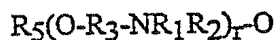


beschrieben werden können.

3. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer Umsetzungsprodukte aus (Meth)allylaminen mit Di-, Tri- oder Tetraglycidylverbindungen und gegebenenfalls Alkylenoxid sind, die durch die allgemeine Formel II



$m=1 \text{ bis } 45$



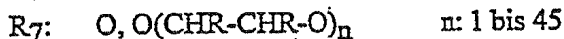
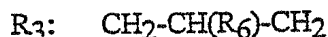
$r=0$: bei Verwendung von Diglycidverbindungen

$r=1$: bei Verwendung von Triglycidverbindungen

$r=2$: bei Verwendung von Tetraglycidverbindungen

R_5 : Alkylenrest aus einem Polyol, gegebenenfalls mit einer oder zwei OH-Funktionen, die optional mit bis zu 45 Mol Alkylenoxid

umgesetzt sein können.



beschrieben werden können.

4. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer Umsetzungsprodukte aus

(Meth)allylaminen bzw. gesättigten primären Aminen mit (Meth)acrylglycidestern und/oder (Meth)allylglycidethern und gegebenenfalls Alkylenoxid sind, die durch die allgemeine Formel III



B:	C ₁ -C ₆ -Alkyl	für c=0 gilt:	
R ₉ :	CHR=CH-CH ₂ -O, CH ₂ =CR-CO-O	für a=1 sind j=1 und k=1	10
R ₁ , R ₂ :	CHR=CH-CH ₂ , H	für a=2 sind j=1 und k=0	
R:	H, CH ₃	für a=3 sind j und k=0	
R ₃ :	CH ₂ -CH(R ₆)-CH ₂	Für c=1 gilt:	15
R ₆ :	R ₇ H	für a=1 sind j=1 und k=0	
R ₇ :	O, O(CHR-CHR-O) _n	a=2 sind j und k=0	20
	n: 1 bis 45		

beschrieben werden können.

5. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer Umsetzungsprodukte aus Di- oder Polyaminen mit (Meth)allylglycidethern und/oder (Meth)acrylglycidestern und gegebenenfalls Alkylenoxid sind, die durch die allgemeine Formel IV



für b=1 ist p=1
für b=0 ist p=2
z=2, 3, 4
35

A:	H, C ₁ -C ₆ -Alkyl		40
R ₃ :	CH ₂ -CH(R ₆)-CH ₂		
R ₆ :	R ₇ H		
R ₇ :	O, O(CHR-CHR-O) _n	n: 1 bis 45	45
	R: H, CH ₃		
R ₉ :	CHR=CH-CH ₂ -O, CH ₂ =CR-CO-O		50

R₁₁: di-, tri- oder tetravalenter Alkylenrest aus der Aminkomponente (gemischt oder einzeln aliphatisch, cyloaliphatisch, aromatisch, heterocyclisch) 55

beschrieben werden können.

6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer mindestens eine (Meth)allylgruppe enthalten.

7. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Verwendung von 1,3-Bis(diallylamino)propanol-2 hergestellt wurde. 60

8. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Verwendung von (Poly)ethylenglykol-di(N,N-diallyl-3-amino-2-hydroxy-prop-1-yl)ether hergestellt wurde.

9. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Verwendung von 1-Allyloxy-2-hydroxy-3-N,N-diallylamino-propan hergestellt wurde. 65

10. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer zusätzlich alkoxyliert sind.

11. Polymerisat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer mit bis zu 45 Mol Alkylen-

oxid, vorzugsweise mit bis zu 20 Mol Alkylendioxyd und besonders bevorzugt mit bis zu 12 Mol Alkylendioxyd pro Mol Hydroxylgruppe umgesetzt sind.

12. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzer bzw. ihre Mischungen mit 0,01—3,0 Gew.%, vorzugsweise 0,05—1,5 Gew.% und besonders bevorzugt mit 0,1—1,0 Gew.% bezogen auf die Monomeren eingesetzt werden.

13. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1—12, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Covernetzer mit 0—1 Gew.%, bevorzugt mit 0,01—0,8 und besonders bevorzugt mit 0,05—0,4 Gew.% bezogen auf die Monomeren mitverwendet werden.

14. Polymerisat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Covernetzer Triallylamin, N,N-Methylenbisacrylamid, Bis(acrylamido)essigsäure, Allyl(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrylat, Polyglykoldiacrylat mitverwendet werden.

15. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylessigsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure ausgewählt sind.

16. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf die sauren Monomere, 0 bis 40 Gew.% weitere Comonomere aus der Gruppe (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylacrylat und Vinylacetamid einpolymerisiert enthält.

17. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf die Summe der vorhandenen Monomere, bis zu 30 Gew.% wasserlösliches Polymer als Pfropfgrundlage, bevorzugt Polysaccharide und/oder Polyvinylalkohol enthält.

18. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer vernetzt wurde und diese Nachvernetzung gegebenenfalls mehrfach wiederholt wurde.

19. Polymerisat nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer aus der Gruppe der Polyole, Polyepoxide, Polyamine oder Alkylencarbonate vernetzt wurde.

20. Polymerisat nach Anspruch 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention von mindestens 30 g/g, eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (49 g/cm²) von mindestens 20 g/g und eine Permeabilität GLP von mindestens $10 \cdot 10^{-7}$ cm³ sec/g hat sowie einen Quelldruck (20 min) von mindestens 600 g aufweist.

21. Polymerisat nach Anspruch 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Permeabilität GLP von mindestens $15 \cdot 10^{-7}$ cm³ sec/g und bevorzugt von mindestens $25 \cdot 10^{-7}$ cm³ sec/g hat.

22. Polymerisat nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Quelldruck (20 min) von mindestens 800 g, bevorzugt von mindestens 1000 g aufweist.

23. Polymerisat nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (49 g/cm²) von mindestens 23 g/g aufweist.

24. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung aus ungesättigten, Säuregruppen tragenden, teilneutralisierten Monomeren unter Verwendung von Vernetzern aus mehrfach ungesättigten Aminoalkoholen und gegebenenfalls weiteren Covernetzern unter Zusatz von Radikalbildnern nach dem Verfahren einer Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel polymerisiert, zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate mit wenigstens einem Oberflächenvernetzer behandelt werden und eine Oberflächenvernetzung bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbehandlung und Vernetzung mehrmals durchgeführt wird.

27. Verwendung der Polymerisate gemäß der Ansprüche 1 bis 23 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.

28. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 23 in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.

29. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 23 als Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder leitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenaufzucht.

30. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 23 in Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden.

31. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 23 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die wieder über einen längeren Zeitraum verzögert an die Umgebung abgegeben werden.

32. Vernetzer der allgemeinen Formel I



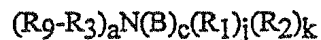
- R_1, R_2 : CHR=CH-CH₂, H für o=0 ist p=2 5
 R : H, CH₃ für o=1 ist p=1
 R_3 : R_a-C(H)_c(R₆)-CH₂
 R_a : monovalent für c=0: H 10
divalent für c=1: CH₂,
OCH₂,
C₁₋₆-O-(CHR-CHR-O)_d, d=1-45 15
C₁₋₆-CO-O-(CHR-CHR-O)_d
 R_6 : R₇H
 R_7 : O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 bis 45 20

33. Vernetzer der allgemeinen Formel II



- R_1, R_2 : CHR=CH-CH₂, H 30
 R : H, CH₃
 R_8 : CH₂-CH(R₆)-CH₂-O-R₄-CH₂-CH(R₆)-CH₂
 R_4 : (CHR-CHR-O)_m, m=1 bis 45 35
C₁-C₆-O,
R₅(O-R₃-NR₁R₂)_r-O
r=0: bei Verwendung von Diglycidverbindungen 40
r=1: bei Verwendung von Triglycidverbindungen
r=2: bei Verwendung von Tetraglycidverbindungen
R₅: Alkylrest aus einem Polyol, gegebenenfalls mit einer oder zwei OH-45
Funktionen, die optional mit bis zu 45 Mol Alkylloxid
umgesetzt sein können.
 R_3 : CH₂-CH(R₆)-CH₂ 50
 R_6 : R₇H
 R_7 : O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 bis 45 55

34. Vernetzer der allgemeinen Formel III

B: C₁-C₆-AlkylR₉: CHR=CH-CH₂-O,
CH₂=CR-CO-OR₁, R₂: CHR=CH-CH₂, HR: H, CH₃R₃: CH₂-CH(R₆)-CH₂R₆: R₇HR₇: O, O(CHR-CHR-O)_n

n: 1 bis 45

für c=0 gilt:

für a=1 sind j=1 und k=1

für a=2 sind j=1 und k=0

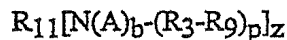
für a=3 sind j und k=0

Für c=1 gilt:

für a=1 sind j=1 und k=0

a=2 sind j und k=0

35. Vernetzer der allgemeinen Formel IV



für b=1 ist p=1

für b=0 ist p=2

z=2, 3, 4

A: H, C₁-C₆-AlkylR₃: CH₂-CH(R₆)-CH₂R₆: R₇HR₇: O, O(CHR-CHR-O)_n n: 1 bis 45R: H, CH₃R₉: CHR=CH-CH₂-O,
CH₂=CR-CO-OR₁₁: di-, tri- oder tetravalenter Alkylenrest aus der Aminkomponente (gemischt oder einzeln aliphatisch, cyloaliphatisch, aromatisch, heterocyclisch)

36. Vernetzer gemäß der Ansprüche 1 bis 6, 10, 11 und 32 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminfunktionen quaterniert sind.

37. Verwendung der Verbindungen gemäß der Ansprüche 32 bis 35 zur Vernetzung und/oder Verzweigung von Polymeren in Lösung oder Substanz.